XRAM Acc No: C03-067577
XRPX Acc No: N03-204912
Production of superconducting wires or strips by deforming or heat treating a composite comprising a tube containing a powdered superconducting magnesium boride or its powdered pre-product and a normal conducting powder
Patent Assignee: DRESDEN ASSOC LEIBNIZ SOLID MATERIALS IN (DRES-N); INST FESTKOERPER & WERKSTOFFORSCHUNG (FEST-N); LEIBNIZ-INST FESTKOERPER & WERKSTOFFORSC (LEIB-N); INST FESTKOERPER & WERKSTOFFORSSCHUNGS (FEST-N);
FISCHER C (FISC-I); GUMBEL A (GUMB-I); HASSLER W (HASS-I); SCHUBERT M (SCHU-I); TRINKS H (TRIN-I)
Inventor: FISCHER C; GUEMBEL A; HAESSLER W; SCHUBERT M; TRINKS H; GUMBEL A; HASSLER W
Number of Countries: 005 Number of Patents: 006
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 10114934	A1	20020926	DE 1014934	A	20010322	200326 B
CN 1377044	A	20021030	CN 2002107784	A	20020321	200326
DK 200200409	A	20020923	DK 2002409	A	20020315	200326
JP 2002343162	A	20021129	JP 200276878	A	20020319	200326
US 20020164418	A1	20021107	US 2002103312	A	20020321	200326
DE 10211538	A1	20030508	DE 1011538	A	20020313	200331

Priority Applications (No Type Date): DE 1014934 A 20010322
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 10114934	A1		3	C01B-035/04	
CN 1377044	A			H01B-012/02	
DK 200200409	A			H01B-013/00	
JP 2002343162	A		4	H01B-013/00	
US 20020164418	A1			B05D-003/02	
DE 10211538	A1			C01B-035/04	

Abstract (Basic): DE 10114934 A1
NOVELTY - Production of superconducting wires or strips by deforming or heat treating a composite consisting of a tube containing a powdered superconducting MgB2 compound or its powdered pre-product and a normal conducting powder to form a superconducting wire or strip. The powdered pre-product is inserted as a mechanically alloyed powder into the tube.
DETAILED DESCRIPTION - Preferred Features: The MgB2 compound or its pre-product has a crystal lattice made from Al, Ag, Cu, Au, Sc, Y, Dy, Gd, Hf, Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Os, Ru, C, Si, N and/or O. The tube is made from Cu, Ag, Ta, Nb, Mo, W, Mg or their alloys.
USE - Used in superconducting devices.
ADVANTAGE - The wires or strips can withstand high current densities.
pp; 3 DwgNo 0/0

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 101 14 934 A 1**

(51) Int. Cl.[7]: C 01 B 35/04

(21) Aktenzeichen: 101 14 934.4
(22) Anmeldetag: 22. 3. 2001
(43) Offenlegungstag: 26. 9. 2002

DE 101 14 934 A 1

(71) Anmelder:
Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(72) Erfinder:
Fischer, Claus, Dr., 01069 Dresden, DE; Häßler, Wolfgang, Dr., 01169 Dresden, DE; Schubert, Margitta, 01069 Dresden, DE; Trinks, Hans-Peter, 01159 Dresden, DE; Gümbel, Andreas, 01309 Dresden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren zur Herstellung von supraleitenden Drähten und Bändern auf Basis der Verbindung MgB_2

DE 101 14 934 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

[0001] Kürzlich wurde erstmals Supraleitung mit $T_c = 38$ K bis 40 K in der binären Legierung MgB_2 nachgewiesen (J. Nagamatsu, N. Nagakawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akmitsu, Nature 410 (2001), 63).

[0002] In einem Experiment wurde auch schon ein MgB_2-Draht dadurch erzeugt, dass in einer Quarzampulle ein Bor-Draht bei Anwesenheit von Mg-Pulver wärmebehandelt wird, wobei Mg in den Bor-Draht eindiffundiert (Canfield et al. Superconductivity in dense MgB_2 wires, Cond. Mat., to be publ.). Eine derartige Verfahrensweise ist für die Herstellung von technischen Drähten jedoch nicht geeignet.

[0003] Ein anderweitige Herstellung von MgB_2-Drähten, z. B. aus einem Kompaktmaterial, erscheint nicht ohne weiteres möglich, da MgB_2 sehr spröde ist.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem die technische Herstellung langer, mit hohen Stromdichten belastbarer supraleitender Drähte oder Bänder auf der Basis von MgB_2 möglich ist.

[0005] Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, das durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

1. Es wird die an sich bekannte Pulver-im-Rohr-Technologie angewandt (beispielsweise Tenbrink et al., Development of high-T_c superconductor wires and tapes for magnet applications, IEEE Trans. an Magn., Vol. 27, No 2 (1991), 1239–1246). Bei dieser Technologie wird die supraleitende Phase oder ein Precursor, der während des Herstellungsprozesses des Drahtes oder Bandes durch chemische Reaktionen zur supraleitenden Phase umgesetzt wird, in ein duktiles einseitig geschlossenes metallisches Hüllrohr gefüllt und dessen offenes Ende anschließend unter Vakuum bei Zimmertemperatur oder erhöhter Temperatur verschlossen. Der so erhaltene Verbund wird mit den üblichen Umformverfahren (Hämmern, Kaliberwalzen, Drahtziehen, Flachwalzen) zu Draht oder Band verarbeitet. Zur Erzeugung eines dichten und eventuell texturierten Gefüges der supraleitenden Phase wird der so erzeugte Rohleiter einer thermischen oder thermomechanischen Behandlung (TMB) unterzogen. Letztere besteht aus einer Sequenz aus Wärmebehandlung und mechanischer Behandlung (Pressen, Walzen).
2. Das Mg oder/und das B können durch andere Elemente substituiert werden, wodurch eine höhere kritische Stromdichte erzielbar ist. Als Elemente für die Substitution des Mg kommen insbesondere die Elemente Al, Ag, Cu, Au, Sc, Y, Dy, Gd, Hf, Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Os oder/und Ru in Frage. Als nichtmetallische Zusätze sind C, Si, N oder/und O aussichtsreich.
3. Als Hüllrohr-Materialien werden Cu und Ag oder Legierungen auf deren Basis verwendet. Diese Materialien sind gut umformbar, reagieren jedoch in geringem Umfang mit Mg und B. Bei geeigneter Wahl der Kompaktierungs- und Wärmebehandlungsparameter wird die Supraleitung jedoch dadurch nicht negativ beeinflußt.
4. Als weitere Hüllrohr-Materialien sind Ta, Nb, Mo und W oder Legierungen auf deren Basis vorgesehen. Diese hochschmelzenden Metalle zeigen unter den Herstellungsbedingungen der Pulver-im-Rohr-Technologie keine oder nur eine sehr geringe · Reaktion mit MgB_2.
5. Weiterhin ist reines Mg als Hüllrohr-Material vorgesehen. Mg ist bei Raumtemperatur schwer umformbar. Ein zweites äußeres Hüllrohr, bevorzugt aus Fe, Nb oder Ta, ermöglicht in diesem Falle jedoch die eine weitestgehend unproblematische Umformung zum Draht oder Band.
6. Die Umformung mittels Drahtziehen oder Kaliberwalzen kann kalt oder bei erhöhter Temperatur erfolgen.
7. Die Supraleiter-Wirkphase kann in verschiedenen Konditionierungszuständen in das Hüllrohr eingebracht werden, und zwar:
a) als fertig reagierte Verbindung MgB_2, in deren Kristallgitter eventuell weitere Elemente, wie Al, Ag, Cu, Au, Sc, Y, Dy, Gd, Hf, Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Os, Ru C, Si, N oder/und O eingebaut sind,
b) als Precursor in Form eines mechanisch legierten Pulvers, das nur partiell zu MgB_2 reagiert ist, wobei in dessen Gitter eventuell weitere Elemente, insbesondere die vorstehend unter a) genannten, eingebaut sein können. Ein derartiger Precursor ist gegenüber einer fertigen Verbindung reaktiver (insbesondere auch durch seine geringe Teilchengröße) und bei niedrigeren Sintertemperaturen kompaktierbar,
c) als Pulvermischung, die aus den Einzelkomponenten besteht, nämlich aus Mg-Pulver und B-Pulver, und eventuell einem oder weiteren Pulvern der in a) genannten Metalle.
8. Bei fertig reagiertem Pulver ist eine mechanische Kompaktierung durch Kaliberwalzen, kalt isostatisches Pressen oder zusätzliches Flachwalzen für geringere Anforderungen an die Stromdichte ausreichend. Wichtig für die Verdichtung des Pulvers ist die geeignete Wahl des Kornbandes. Die Korngröße sollte durch ein schmales Kornband gekennzeichnet sein mit einer mittleren Teilchengröße von $d < 10$ µm oder sich aus 2 schmalen Kornbändern, die sich etwa um den Faktor 5–10 in der mittleren Korngröße unterscheiden, zusammensetzen.
9. Für eine weitergehende Kompaktierung ist eine zusätzliche Wärmebehandlung erforderlich, die bei den unvollständig oder noch nicht reagierten Pulvern zwingend erforderlich ist. Hierfür sind Temperaturen zwischen 400°C und 1100°C geeignet. Als Atmosphäre ist ein Inertgas mit geringem Sauerstoffpartialdruck oder reduzierenden Zusätzen, wie H_2 zu verwenden. Je nach verwendetem Ausgangspulver sind folgende Temperaturbereiche zu bevorzugen: 500°C bis 1000°C für MgB_2, 500°C bis 750°C für mechanisch legiertes Pulver und 500°C bis 1000°C für eine aus Mg-Pulver und B-Pulver bestehende Mischung.
10. Alternativ ist ein HIP-Prozess bei Temperaturen von < 500°C und Drücken > 2 bar zur Verdichtung der Pulver geeignet.

[0006] Mit den oben beschriebenen Prozessschritten sind Drähte und Bänder mit kritischen Stromdichten $J_c = 104$ bis 10^5 Acm^{-2} herstellbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von supraleitenden Drähten und Bändern mittels der Pulver-im-Rohr-Technologie, bei der ein Verbund, der aus einem Hüllrohr aus normalleitenden Material und einem darin enthaltenen Pulver einer Supraleiterverbindung oder eines Vorproduktes dieser Verbindung besteht, durch Umformungs- und Wärmebehandlungsschritte zum supraleitenden Draht oder Band verarbeitet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verarbeitung ein Verbund zugeführt wird, der in dem Hüllrohr eine pulverförmige supralei-

BEST AVAILABLE COPY

tende MgB_2-Verbindung oder ein pulverförmiges Vorprodukt für eine supraleitende MgB_2-Verbindung enthält, wobei das pulverförmig Vorprodukt als ein mechanisch legiertes Pulver, das nur partiell zu einer MgB_2-Verbindung reagiert ist, oder als Pulvermischung, die aus den Einzelkomponenten der gewünschten MgB_2-Verbindung besteht, in das Hüllrohr eingebracht worden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine fertig reagierte MgB_2-Verbindung oder ein MgB_2-Vorprodukt verwendet wird, in deren Kristallgitter Al, Ag, Cu, Au, Sc, Y, Dy, Gd, Hf, Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Os, Ru, C, Si, N und/oder O eingebaut sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Einzelkomponenten-Pulvermischung verwendet wird, die aus Mg-Pulver und B-Pulver besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Einzelkomponenten-Pulvermischung verwendet wird, die aus Mg-Pulver und B-Pulver sowie einem oder mehren Metallpulvern von Al, Ag, Cu, Au, Sc, Y, Dy, Gd, Hf, Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Os und Ru besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Pulver verwendet werden, die ein schmales Kornband mit einer mittleren Teilchengröße von $d < 10\ \mu m$ aufweisen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Pulver verwendet werden, die zwei schmale Kornbänder aufweisen, welche sich um den Faktor 5–10 in der mittleren Korngröße unterscheiden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Hüllrohre aus Cu, Ag, Ta, Nb, Mo, W oder Mg oder aus deren Legierungen verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle der Verwendung eines Mg-Hüllrohres dieses mit einem weiteren Hüllrohr umhüllt wird, das vorzugsweise aus Fe, Nb oder Ta besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entfestigung des Hüllrohres im Rahmen der Umformung des Verbundes und/oder zur Bildung der supraleitenden MgB_2-Verbindung aus dem MgB_2-Vorprodukt und/oder zur Sinterung der supraleitenden MgB_2-Verbindung im kompaktierten Verbund eine oder mehrere Wärmebehandlungen bei Temperaturen zwischen 300°C und 1100°C in einem Inertgas mit geringem Sauerstoffpartialdruck oder geringen reduzierenden Zusätzen, wie H_2, durchgeführt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entfestigung des Hüllrohres die Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 300°C und 1100°C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der supraleitenden MgB_2-Verbindung aus einem pulverförmigen Vorprodukt, das aus einem mechanisch legierten Pulver besteht, welches nur partiell zu einer MgB_2-Verbindung reagiert ist, die Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 300°C und 700°C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der supraleitenden MgB_2-Verbindung aus einem pulverförmigen Vorprodukt, das aus einer Pulvermischung der Einzelkomponenten der gewünschten MgB_2-Verbindung besteht, die Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 40 000 und 1000°C durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Sinterung der supraleitenden MgB_2-Verbindung im kompaktierten Verbund die Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 500°C und 1000°C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Kompaktierung des Verbundes ein HIP-Prozess bei Temperaturen von > 500°C und Drücken > 2 bar angewandt wird.

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY